

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 77 07771

(54) Procédé d'hydrogénation de polymères d'oléfine pour la production d'huiles blanches.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 F 8/04, 10/08//A 61 K 47/00.

(22) Date de dépôt 16 mars 1977, à 10 h 56 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg le 16 mars 1976, n. 74.571 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 41 du 14-10-1977.

(71) Déposant : LABOFINA S.A., résidant en Belgique.

(72) Invention de : Guy F. S. Debande, Raymond M. Cahen et Jacques F. J. Grootjans.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : M. Lordonnois, B.P. n. 4, 91230 Montgeron.

La présente invention se rapporte à un procédé d'hydrogénation de polymères d'oléfine à 4 atomes de carbone pour préparer des produits incolores, inodores, stables à la chaleur et au stockage et répondant aux spécifications des huiles blanches et médicinales.

5 Généralement, les huiles blanches sont préparées par purification de fractions pétrolières comportant le plus souvent des huiles lubrifiantes. Ce procédé comprend habituellement deux étapes : une désulfuration suivie d'une hydrogénation sous des conditions opératoires très sévères. De plus, elles peuvent être utilisées ou mises en contact avec des produits alimentaires pour au-
10 tant qu'elles satisfassent aux conditions requises par l'un ou plusieurs des tests suivants : DAB VII, "BP acid test" et FDA.

On a déjà proposé de purifier du polybutène par hydrogénation, le but recherché étant de rendre ce polybutène incolore et sensiblement inodore, en vue de certaines utilisations, par exemple comme produit de substitution du
15 squalane naturel dans les cosmétiques. Cependant, le produit obtenu était loin de répondre aux exigences des huiles blanches. En effet, l'indice d'iode du produit hydrogéné, qui est une grandeur qui caractérise le degré d'insaturation du produit, reste beaucoup trop élevé. On peut citer, à cet effet, le brevet des E.U.A. n° 3 100 808 qui enseigne l'hydrogénation d'un polybutène, à une tem-
20 pérature comprise entre 60 et 350°C, à une pression comprise entre 3,5 et 210 kg/cm², en présence de nickel, de palladium ou de platine sur un support d'alumine, mais l'indice d'iode du produit hydrogéné est supérieur à 1. Un tel indice d'iode est absolument trop élevé pour que le produit hydrogéné réponde aux conditions requises des huiles blanches.

25 Le but de l'invention est un nouveau procédé amélioré d'hydrogénation de polymères d'oléfine à 4 atomes de carbone en produits répondant aux spécifications sévères des huiles blanches.

On a maintenant trouvé que si l'on effectue l'hydrogénation d'un polymère d'oléfine à 4 atomes de carbone en une seule étape, en présence d'un
30 catalyseur qui consiste en platine et en un support d'alumine ayant un volume total de pores d'au moins 0,25 ml/g et dont 90 à 98% de ce volume total sont distribués autour d'une dimension moyenne inférieure à 100 Å, le produit hydrogéné obtenu a un indice d'iode inférieur ou égal à 0,26. De plus, on atteint ce résultat remarquable même quand le procédé d'hydrogénation est conduit sous des
35 conditions opératoires nettement moins sévères que dans les procédés antérieurs.

Le procédé d'hydrogénation de polymères d'oléfines à 4 atomes de carbone de la présente invention consiste essentiellement à hydrogéner les
dits polymères en présence d'un catalyseur consistant en platine et en un support
d'alumine ayant un volume total de pores d'au moins 0,25 ml/g et dont 90 à 98 %
40 de ce volume total sont distribués autour d'une dimension moyenne inférieure à

100 Å, à une température comprise entre 200 et 250°C, à une pression comprise entre 40 et 120 kg/cm², à une vitesse spatiale liquide horaire comprise entre 0,25 et 4 hr⁻¹ et avec un rapport hydrogène:polymère compris entre 250 et 6000 Nl/l, le produit hydrogéné obtenu ayant un indice d'iode inférieur ou égal à 0,26.

5 Le fait d'obtenir un indice d'iode aussi faible est tout à fait inattendu sous des conditions opératoires relativement modérées, car il est bien connu que pour obtenir un tel indice d'iode il faut appliquer une température beaucoup plus élevée. De plus, parmi les procédés connus d'hydrogénation de polybutène, un tel indice d'iode n'a jamais été atteint.

10 Les termes "polymères d'oléfine à 4 atomes de carbone" se rapportent non seulement aux polymères de butène, mais aussi aux polymères d'isobutène et aux copolymères de butène et d'isobutène se présentant sous la forme de produits liquides ou de produits huileux. Il s'agit généralement de polymères dont les poids moléculaires sont de l'ordre de 300 à 2000.

15 Selon les techniques connues d'hydrogénation de polybutène, on utilise généralement du nickel ou du palladium comme catalyseur, ces deux métaux donnant souvent de meilleurs résultats que le platine. De plus, si l'on considère les procédés d'hydrogénation de fractions pétrolières pour la préparation d'huiles blanches, le palladium est préféré au platine.

20 Le catalyseur d'hydrogénation de la présente invention consiste en platine et en un support d'alumine. Le support d'alumine doit être un support monomodal ayant un volume poreux total d'au moins 0,25 ml/g et dont 90 à 98% de ce volume total sont distribués autour d'une dimension moyenne inférieure à 100 Å. Le plus souvent, la dimension des pores est comprise entre 50 et 90 Å.

25 Les dimensions moyennes des pores, ainsi que les pourcentages de pores distribués autour de ces dimensions, sont des conditions opératoires étroitement liées et le fait de ne pas respecter l'une ou l'autre de ces conditions conduit à obtenir un produit qui ne répond plus aux exigences des huiles blanches, comme on le montre dans plusieurs exemples comparatifs.

30 La quantité de platine présent dans le catalyseur est généralement comprise entre 0,1 et 1,0% en poids et notamment entre 0,3 et 0,7% en poids basé sur le poids total de catalyseur.

La composition catalytique de la présente invention peut être préparée selon les techniques conventionnelles d'imprégnation. D'une manière
35 typique, un composé soluble de platine est imprégné sur la matière de support au moyen d'une solution aqueuse. Le composé soluble sert de précurseur du composé métallique de telle manière que, par traitement chimique ou par traitement thermique, le composé métallique désiré est formé sur le support. L'imprégnation pourra se faire également par d'autres techniques conventionnelles selon lesquelles
40 les les particules du support sont imprégnées, immergées, mises en suspension ou

introduites d'une autre manière dans la solution d'imprégnation pour absorber un composé soluble comprenant le platine. D'autre part, le catalyseur peut se présenter sous différentes formes, notamment sous forme de granules, extrudés, cylindres, particules, billes ou poudre. Le procédé d'hydrogénation de l'inventi-

5 on peut en effet être mis en oeuvre en utilisant toute technique catalytique selon un procédé discontinu ou un procédé continu et, dans ce cas, soit en lit fixe, soit en lit mobile, soit en lit fluidisé.

Les conditions opératoires de températures et de pressions auxquelles on effectue le procédé d'hydrogénation sont étroitement liées. De plus,

10 il est bien connu que l'hydrogénation est d'autant plus complète et donc que l'indice d'iode du produit hydrogéné est d'autant plus faible, que la température et la pression sont élevées. Selon la présente invention, on peut hydrogéner le polybutène à une température comprise entre 200 et 250°C et notamment entre 200 et 230°C pour obtenir un produit hydrogéné ayant un indice d'iode aussi faible

15 que 0,26, sans pour autant appliquer une très forte pression, cette pression étant de l'ordre de 75 kg/cm². D'autre part, on peut appliquer une pression aussi faible que 40 kg/cm² et obtenir également un produit hydrogéné ayant un très faible indice d'iode, sans pour autant que la température dépasse 250°C. La température est ainsi généralement comprise entre 200 et 250°C et la pression entre

20 40 et 120 kg/cm². Ces deux variables sont choisies de façon à obtenir un produit hydrogéné ayant un indice d'iode inférieur ou égal à 0,26. De telles conditions de température et de pression sont nettement plus douces que celles utilisées dans les procédés d'obtention d'huiles blanches dans lesquels, notamment la pression doit au moins être de 130 kg/cm².

25 Les autres conditions opératoires telles que la vitesse spatiale liquide horaire et le rapport hydrogène:polymère ont également une influence sur l'indice d'iode et donc sur le degré d'hydrogénation du produit obtenu, mais cette influence n'est pas aussi importante que celle due à la température ou à la pression. Généralement, la vitesse spatiale liquide horaire est comprise entre 0,25 et 4 hr⁻¹ et le plus souvent entre 0,5 et 2 hr⁻¹. Le rapport hydrogène:polymère varie habituellement entre 250 et 6000 NI/l et des rapports encore

30 plus élevés peuvent être utilisés mais sans en retirer un avantage significatif.

Les produits hydrogénés obtenus ont été soumis au "BP acid test" au test DAB VII ainsi qu'au test FDA en vue de leur utilisation comme huiles blanches et huiles médicinales.

35

Le test DAB VII exige que le produit soit testé dans une cellule de 1 cm pour l'absorption des rayons ultra-violet à 275, 295 et 300 nanomètres. Le maximum d'absorption à chaque longueur d'onde doit être inférieur à 1,6, 0,2 et 0,15.

40

Le "BP acid test" consiste en un dosage colorimétrique par ex-

traction au moyen d'acide sulfurique des matières carbonisables dans une paraffine liquide. Les indices colorimétriques à ne pas dépasser selon l'échelle Lovibond sont 2,5 en rouge et 6,5 en jaune lorsque les essais s'effectuent en cellules de 10 mm.

- 5 Le test FDA consiste en trois essais dont le premier concerne le dosage des matières carbonisables par colorimétrie, les indices colorimétriques à ne pas dépasser selon l'échelle Lovibond sont 2,1 en rouge et 9 en jaune; le deuxième essai concerne le dosage des produits sulfurés et le troisième consiste à déterminer l'absorbance des rayons ultraviolets de l'extrait à la DMSO du
10 produit à tester, cette absorbance ne pouvant être supérieure à 0,1 pour des longueurs d'onde comprises entre 260 et 350 nanomètres, lorsque l'essai est effectué dans une cellule de 1cm.

Les exemples suivants permettront de mieux illustrer les avantages et caractéristiques de la présente invention, sans pour autant en limiter
15 la portée.

Exemple 1 : On a préparé un catalyseur d'hydrogénation dont le support est une alumine sous forme de billes de 1,5 mm de diamètre. La surface spécifique est de 209 m²/g. Le volume poreux total est de 0,51 ml/g et dont 0,50 ml/g, soit 98% de ce volume total, est distribué autour d'une dimension moyenne de 65Å.

- 20 Après séchage à 120°C de 100 g de support aluminique décrit ci-dessus, on imprègne ce support avec 100 ml d'une solution aqueuse d'acide chloroplatinique contenant 3 g d'acide chloroplatinique. Après une heure d'imprégnation, on dépose le catalyseur sur un Buchner de façon à éliminer rapidement l'excès de solution imprégnante. On place le catalyseur humide dans une étuve et on
25 le sèche à 120°C. Le catalyseur est ensuite calciné à l'air à 500°C et réduit à l'hydrogène à 500°C. Le catalyseur réduit contient 0,59% en poids de platine.

Avec ce catalyseur, on a effectué l'hydrogénation en continu d'un polybutène ayant les caractéristiques indiquées dans le Tableau I.

Tableau I

30	<u>Caractéristique</u>	<u>Méthode de détermination</u>	
	Densité 15/4°C	ASTM D 1298	0,838
	Viscosité à 37,8°C (cS)	ASTM D 445	27,34
	à 98,9°C (cS)	ASTM D 445	4,88
	à 37,8°C (SSU)		127
35	Indice de viscosité	ASTM D 2270	110-111
	Poids moléculaire		650
	Couleur Saybolt	ASTM D 156	+ 18
	Indice d'iode	IP 84	128,3

- Le Tableau II indique les conditions opératoires sous lesquelles
40 les l'hydrogénation a été effectuée, ainsi que les propriétés du produit hydro-

géné obtenu dans chaque cas.

A titre de comparaison, on a effectué l'hydrogénation du polybutène, dont les caractéristiques sont décrites dans le Tableau I, avec des catalyseurs dont le support ou le métal qui y est déposé n'est pas conforme à la description de la présente invention.

Dans l'essai comparatif A, on a testé un catalyseur dont le support est constitué de billes d'alumine de 1,5 mm de diamètre, ayant un volume poreux total de 0,87 ml/g et dont 0,58 ml/g, soit 67% de ce volume poreux, est distribué autour d'une dimension moyenne de 200 Å. Sur ce support, on a déposé du platine selon un procédé connu et le catalyseur fini contenait 0,78% en poids de platine.

Dans l'essai comparatif B, on a testé un catalyseur dont le support est constitué de granules d'alumine ayant un volume poreux total de 0,40 ml/g et dont 0,25 ml/g, soit 62% de ce volume poreux, est distribué autour d'une dimension moyenne de 60 Å. Sur ce support, on a déposé du palladium selon un procédé connu et le catalyseur fini contenait 0,55% en poids de palladium.

Tableau II

Caractéristique		E s s a i					
		1	2	A	B	C	D
20	Température (°C)	230	200	200	230	230	200
	Vitesse spatiale liquide horaire (hr ⁻¹)	1	1	1	1	1	1
	Pression (kg/cm ²)	100	75	75	100	100	75
	Rapport hydrogène/ polymère (Nl/l)	300	300	300	300	300	300
25	Densité 15/4°C	0,838	0,838	0,838	0,838	0,838	0,838
	Viscosité						
	à 37,8°C (cS)	27,34	27,34	27,34	27,34	27,34	27,34
	à 98,9°C (cS)	4,88	4,88	4,88	4,88	4,88	4,88
30	à 37,8°C (SSU)	127	127	127	127	127	127
	Indice de viscosité	110-111	110-111	110-111	110-111	110-111	110-111
	Couleur Saybolt	+ 30	+ 30	+ 30	+ 30	+ 30	27
	Indice d'iode	0,12	0,26	0,78	3,5	1,8	10
	BP acid test	pas 1,5 R 3,6 J	pas 2,5 R 6,5 J	ne pas pas	ne pas pas	ne pas pas	ne pas pas
35							
	DAB VII						
	cellule 1 cm 275 nm	0,05	0,12	0,15	0,5	0,2	ne
	295 nm	0,01	0,02	0,03	0,07	0,05	pas
40	300 nm	0,01	0,01	0,02	0,04	0,03	pas

Tableau II (suite)

Caractéristique	E s s a i					
	1	2	A	B	C	D
5 FDA						
composés sulfurés	pas	pas	pas	pas	pas	pas
polynucléaires aromatiques, cellule 1 cm 260-350 nm	pas	pas	pas	pas	pas	pas
10 USP acid test	pas { 1,4 R 3,6 J	pas { 2,1 R 8,5 J	ne pas pas	ne pas pas	ne pas pas	ne pas pas
Odeur	inodo- re	inodo- re	non satis- fai- sante	non satis- fai- sante	non satis- fai- sante	non satis- fai- sante
15						

Dans l'essai comparatif C, on a testé un catalyseur dont le support est constitué de granules d'alumine ayant un volume poreux total de 0,58 ml/g et dont 0,53 ml/g, soit 91% de ce volume poreux, est distribué autour d'une dimension moyenne de 55 Å. Sur ce support, on a déposé du palladium, selon un procédé connu, et le catalyseur fini contenait 0,6% en poids de palladium.

Dans l'essai comparatif D, on a effectué l'hydrogénation en présence de 10% en poids de noir de palladium.

Les conditions opératoires sous lesquelles on a effectué les essais comparatifs A, B, C et D et les propriétés des produits hydrogénés obtenus sont indiquées au Tableau II.

Exemple 2 : On répète le procédé décrit à l'exemple 1 pour obtenir un catalyseur contenant 0,64% en poids de platine sur un support constitué de billes d'alumine ayant un volume poreux total de 0,53 ml/g et dont 0,49 ml/g, soit 92% de ce volume poreux est distribué autour d'une dimension moyenne de 70 Å.

Avec ce catalyseur, on a hydrogéné un polybutène dont les caractéristiques sont indiquées au Tableau III ci-dessous.

Tableau III

Caractéristique	Méthode de détermination	
35 Densité 15/4°C	ASTM D 1248	0,831
Viscosité à 98,9°C (SSU)		1067
Indice d'iode	IP 84	60
Couleur Saybolt	ASTM D 156	+ 18

Les conditions opératoires d'hydrogénation ainsi que les propriétés du produit hydrogéné obtenu sont indiquées au Tableau IV ci-dessous.

Tableau IV

	Température	240°C
	Pression	115 kg/cm ²
	Vitesse spatiale liquide horaire (hr ⁻¹)	1hr ⁻¹
5	Rapport hydrogène:polymère	5000 NI/1
	Indice d'iode	0,16
	Couleur Saybolt	+ 30
	BP acid test	passee
		{ 1,6 R
10		{ 4,1 J
	DAB VII cellule 1 cm 275 nm	0,05
	295 nm	0,01
	300 nm	0,01
15	FDA - composés sulfurés	passee
	- polynucléaires aromatiques	passee
	cellule 1cm - 260-350 nm	passee
	USP acid test	passee
		{ 1,5 R
		{ 4,1 J
	Odeur	inodore
20	<u>Exemple 3</u> : On a utilisé le catalyseur décrit à l'exemple 1 pour hydrogénéiser un polybutène dont les caractéristiques sont indiquées au Tableau III de l'exemple 2 et sous les conditions opératoires suivantes :	
	Température	230°C
	Pression	100 kg/cm ²
25	vitesse spatiale liquide horaire (hr ⁻¹)	2 hr ⁻¹
	rapport hydrogène:polymère	5000 NI/1
	Les propriétés du produit hydrogéné obtenu sont les suivantes:	
	Couleur Saybolt	+ 30
	Indice d'iode	0,20
30	BP acid test	passee
		{ 1,7 R
		{ 4,2 J
35	DAB VII Cellule 1 cm 275 nm	0,1
	295 nm	0,02
	300 nm	0,01
	FDA - composés sulfurés	passee
	- polynucléaires aromatiques	passee
	cellule 1 cm - 260-350 nm	passee
40	USP acid test	passee
		{ 1,9 R
		{ 6,5 J
	Odeur	inodore

Exemple 4 : On répète le procédé décrit à l'exemple 1 pour obtenir un catalyseur contenant 0,44% en poids de platine sur le même support que celui décrit à l'exemple 1 et constitué de billes d'alumine ayant un volume poreux total de 0,51 ml/g et dont 0,50 ml/g, soit 98% de ce volume total, sont distribués autour d'une dimension moyenne de 65 Å.

Avec ce catalyseur, on a hydrogéné un polybutène dont les caractéristiques sont décrites au Tableau I de l'Exemple 1, sous les conditions opératoires suivantes :

	Température	230°C
10	Pression	50 kg/cm ²
	Vitesse spatiale liquide horaire	0,5 hr ⁻¹
	Rapport hydrogène:polymère	5000 NI/1
	Les propriétés du produit hydrogéné obtenu sont les suivantes :	
	Couleur Saybolt	+ 30
15	Indice d'iode	0,24
	BP acid test	passee { 2,2 R 6,5 J
	DAB VII cellule 1 cm	275 nm 0,12
		295 nm 0,02
20		300 nm 0,01
	FDA - composés sulfurés	passee
	- polynucléaires aromatiques	
	cellule 1 cm - 260-350 nm	passee
25	USP acid test	passee { 2,1 R 7,0 J
	Odeur	inodore.

Les polybutènes hydrogénés suivant le procédé de l'invention se caractérisent par une remarquable stabilité à la chaleur et au stockage.

C'est ainsi qu'on a placé le produit obtenu à l'essai 1 de l'exemple 1 dans un récipient, que l'on a chauffé à 200°C pendant quarante huit heures. Après ces quarante huit heures de chauffage, le produit était inodore et avait une couleur Saybolt de + 30.

De plus, on a introduit le produit obtenu à l'essai 1 de l'exemple 1 dans un récipient en acier qui a ensuite été fermé. On a placé le récipient dans une pièce où règnent des conditions normales de température.

Après une semaine, le produit était toujours inodore et sa couleur Saybolt était de + 30.

RE V E N D I C A T I O N S

- 1.- Procédé d'hydrogénation de polymères d'oléfine à 4 atomes de carbone, caractérisé en ce que l'on effectue l'hydrogénation desdits polymères en présence d'un catalyseur consistant en platine et en un support d'alumine, ayant un volume poreux total d'au moins 0,25 ml/g et dont 90 à 98 % de ce volume poreux
- 5 total sont distribués autour d'une dimension moyenne inférieure à 100 Å, à une température comprise entre 200 et 250°C, à une pression comprise entre 40 et 120 kg/cm², à une vitesse spatiale liquide horaire comprise entre 0,25 et 4 hr⁻¹ et avec un rapport hydrogène:polymère compris entre 250 et 6000 Nl/l, le produit hydrogéné obtenu ayant un indice d'iode inférieur ou égal à 0,26.
- 10 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère d'oléfine à 4 atomes de carbone est un polymère de butène, un polymère d'isobutène ou un copolymère de butène et d'isobutène.
- 3.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le poids moléculaire du polymère d'oléfine à 4 atomes de carbone est compris entre 300 et 2000.
- 15 4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité de platine est comprise entre 0,1 et 1,0% en poids, notamment entre 0,3 et 0,7% en poids, basé sur le poids de catalyseur.
- 5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le support de catalyseur est un support d'alumine monomodale dont la di-
- 20 mension moyenne des pores est comprise, de préférence, entre 50 et 90 Å.
- 6.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le support de catalyseur se présente sous forme de granules, d'extrudés, de cylindres, de particules, de billes ou de poudre.
- 7.- Produit hydrogéné obtenu selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.